

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshio KATSURO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW UTILITY APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: SILICA GEL



#4

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	JP2000-197558	JUNE/30/2000
JAPAN	JP2001-66167	MARCH/09/2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Richard L. Chinn, Ph.D.

Registration No. 34,305



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

11046 U.S. PTO  
09/891412  
06/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 6月30日

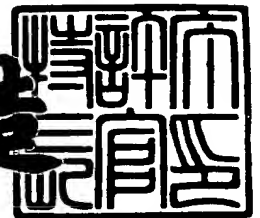
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-197558

出 願 人  
Applicant (s): 三菱化学株式会社

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3029860

【書類名】 特許願

【整理番号】 J05484

【提出日】 平成12年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/16

【発明の名称】 シリカゲルの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社  
黒崎事業所内

    【氏名】 勝呂 芳雄

【発明者】

    【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社  
黒崎事業所内

    【氏名】 山口 隆

【発明者】

    【住所又は居所】 北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社  
黒崎事業所内

    【氏名】 吉森 孝幸

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100103997

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 長谷川 曉司

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 035035

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリカゲルの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコンアルコキシドを加水分解し、得られるヒドロゲルを実質的に熟成することなく水熱処理することを特徴とするシリカゲルの製造方法。

【請求項 2】 水熱処理が、温度 5 0 ～ 1 5 0 ℃ で 1 ～ 1 0 時間行われることを特徴とする請求項 1 のシリカゲルの製造方法。

【請求項 3】 水熱処理にアンモニア水を使用することを特徴とする請求項 1 又は 2 のシリカゲルの製造方法。

【請求項 4】 窒素ガス吸着法で測定した細孔直径分布のピーク径若しくは最頻径 ( $D_{max}$ ) が 1 0 n m よりも小さく、かつ、直径が  $D_{max} \pm 2$  n m の範囲に含まれる細孔の容積が全細孔容積の 5 0 % 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のシリカゲルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明はアルカリ金属等の不純物を含有することなく、制御された細孔径と細孔容積を有し、細孔径分布の狭いシリカゲルの製造方法に関する。特に、1 0 n m 以下に細孔径分布のピークを有し、かつ細孔径分布が狭いシリカゲルの製造法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

シリカゲルは古くより乾燥剤等として広く用いられてきたが、最近では、触媒担体、分離剤、吸着剤等とその用途が広がっている。用途の拡大に伴い、その品質や性能に対する要求も多様になっている。

シリカゲルの性能に影響する物性としては、平均細孔径、細孔径分布、細孔容積、比表面積等があり、これらの物性は、シリカゲルの製造条件に大きく影響される。

通常、シリカゲルは、ケイ酸ソーダ等のケイ酸塩を鉍酸で加水分解し、得られ

るシリカヒドロゾルをゲル化し、乾燥して製造される。この際、シリカヒドロゲルを水熱処理することによって、得られるシリカゲルの表面積、細孔径、細孔容積、細孔径分布等を制御する方法が知られている。例えば、特開昭 6 2 - 1 1 3 7 1 3 号には、細孔分布の狭い均質なシリカゲルの製造法として、ケイ酸アルカリ水溶液を鉍酸を用いて加水分解して得られたシリカヒドロゲルを機械的強度が十分大になるまで静置した後、酸処理し、水洗後、緩衝作用を有する水溶液中で  $pH 4 \sim 9$  に調整し、水熱処理を行うシリカゲルの製造方法が記載されている。同公報の実施例では、この様な方法により、平均細孔径が  $67 \sim 85 \text{ \AA}$ 、細孔容積が約  $0.8 \sim 0.9$  のシリカゲルが得られたことが示されている。

特開平 9 - 3 0 8 0 9 号には、細孔径分布がシャープなシリカゲルを製造するためシリカヒドロゲルの乾燥をバッチ式流動乾燥する方法を提案している。同公報では、従来のシリカゲルの具体的製法として、ケイ酸ソーダ水溶液を硫酸で加水分解して得たシリカヒドロゾルを洗浄、乾燥し、必要に応じ、水洗液に水酸化ナトリウムやアンモニアの水溶液を添加して水熱処理する方法を示し、シリカゲルの物性が、シリカヒドロゲルの水熱処理条件及び乾燥条件を変えることで変化することを述べているが、水熱処理条件、乾燥条件で制御することができる比表面積、細孔容積及び平均細孔径の範囲は非常に狭く、所望の物性のシリカゲルを得るには程遠いと記載されている。

また、ケイ酸塩を原料として得られるシリカゲルには、原料のケイ酸塩に由来する  $Na$ 、 $Ca$ 、 $Mg$  等の微量不純物が含まれ、これを精製、除去することは極めて難しい。この様な不純物を含まないシリカゲルを得る方法として、ケイ酸塩の代わりに、シリコンアルコキシドを使用することが知られている。シリコンアルコキシドは蒸留等により精製することができるため、比較的容易に高純度のシリカゲルを得ることが出来る。

### 【 0 0 0 3 】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アルカリ金属等の不純物を含まず、制御された物性値、特に、 $10 \text{ nm}$  以下に細孔径分布のピークを有し、且つ、細孔径分布の狭いシリカゲルの製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 4 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記目的を達成するため、種々検討の結果、アルカリ金属等の不純物の混入を避けるためシリコンアルコキシドを原料としてシリカゲルを製造する場合、上述のケイ酸アルカリ塩を原料とする場合と同様に水熱反応を行っても、本発明の目的とする物性を有する細孔径分布の狭いシリカゲルを製造することは困難であること、所望の物性のシリカゲルを得るためには、シリコンアルコキシドを加水分解後、放置したり、水洗したりすることなく、直ちに水熱反応を行う必要があることを知り本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は、シリコンアルコキシドを加水分解し、得られるヒドロゲルを実質的に熟成することなく水熱処理することを特徴とするシリカゲルの製造方法に存する。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明方法につき詳細に説明する。

本発明の原料として使用されるシリコンアルコキシドとしては、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等の炭素数 1 ～ 4 の低級アルキル基を有するトリまたはテトラアルコキシシラン或いはそれらのオリゴマーが挙げられる。好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、それらのオリゴマーである。原料のシリコンアルコキシドは必要に応じ、蒸留等の手段により精製して用いる。原料のシリコンアルコキシドを加水分解すると、先ず、シリカのヒドロゾルが生成し、次いでヒドロゾルがゲル化してシリカヒドロゲルが得られる。加水分解反応は、シリコンアルコキシド 1 モルに対して、純水を 2 ～ 1 0 モル、即ちシリコンアルコキシドと水のモル比を 2 ～ 1 0 の範囲で行う。好ましくは、モル比 3 ～ 6 の範囲となるように原料であるシリコンアルコキシドと純水を反応容器に仕込む。反応温度は任意に設定できるが、加水分解反応の進行と共に副生するアルコールの沸点以上で操作すると、反応系全体が加圧となり、反応容器を耐圧構造にする等の対策が必要である。

## 【 0 0 0 6 】

その為、好ましくは、著しい加圧条件を避け、室温から沸点近傍にコントロールするのが一般的である。反応時間は反応液組成（シリコンアルコキシドの種類や、水とのモル比）並びに反応温度に依存し、ゲル化するまでの時間が異なるので、一概には規定されない。加水分解反応を促進するため、酸又はアルカリ触媒を添加することも出来るが、酸又はアルカリの添加は、後述するように生成したヒドロゲルの熟成を惹起するので、触媒は使用しないことが好ましい。

次いで、加水分解により生成したシリカヒドロゲルは実質的に熟成することなく直ちに水熱反応に供される。なお、ヒドロゲルの pH を酸性或いはアルカリ性に調整すること、ヒドロゲルを水洗すること、加熱すること、塩等を添加すること、乾燥すること或いは放置することなどはいずれもヒドロゲルを熟成させ、細孔径が大きくなったり、細孔径分布を広くする原因となるので、本発明方法では、ゲル生成後は、実質的に係る工程を経由させることなく、水熱反応を実施する。或いは、後述の参考例に記載するような方法でゲル硬度を測定して破壊応力が約 3 MPa 以下の柔らかいヒドロゲルの状態で水熱反応を実施する。又、必要に応じ、水熱反応に供する前に、ヒドロゲルを細分化しても良いが、熟成を進行させないように速やかに処理することが大切である。

## 【 0 0 0 7 】

水熱反応は、ゲルに 0.5 ～ 5 重量倍、好ましくは 1 ～ 3 重量倍の水を加えてスラリー状とし、50℃ ～ 150℃、好ましくは 100℃ ～ 150℃ の温度で 1 ～ 10 時間、好ましくは 3 ～ 6 時間実施される。または、ヒドロゲルを基体上に塗布、あるいは含浸して、薄膜状や層状のゲルを得て、これに水熱処理を行っても良い。上記の温度、時間の範囲では水熱処理の温度が高い程、細孔径が大きいシリカゲルが得られ、また、シリカゲルの比表面積は処理時間とともに増加するので、所望の物性値に応じて上記範囲で処理温度と処理時間を選択する。水熱処理の温度並びに時間を上記範囲外に設定すると、細孔径分布がブロードになり、シャープな細孔径分布を得られなかったり、平均細孔直径が 10 nm を越えるなど、所望の物性が得られないばかりでなく、細孔径分布が著しくブロードになる。



なお、水熱反応をアンモニア水中で行うと、水中の場合より低温で同様の効果  
が得られ、また、高温で処理すると得られるシリカゲルの表面の疎水性を高める  
ことが出来る。

水熱処理されたシリカヒドロゲルは、次いで60～200℃、好ましくは60  
～120℃で乾燥される。乾燥方法は特に限定されるものではなく、バッチ式で  
も連続式でもよく、且つ、常圧でも減圧下でも乾燥することができる。必要に応  
じ、原料のシリコンアルコキシド由来の炭素分を除くため加熱しても良い。更に  
必要に応じて粉碎、分級して製品化する。

【0008】

かくして、本発明の目的とする、細孔径分布のピーク値が10nm以下で細孔  
径分布の狭い高純度のシリカゲルを得ることが出来る。

本発明方法によれば、窒素ガス吸着法{BET(N<sub>2</sub>)}で測定した等温吸着  
曲線からB J H法(\*1)を用いて得られる細孔分布曲線(\*2)に示されるピーク径若  
しくは最頻径(D<sub>max</sub>)が10nmよりも小さく、かつ、D<sub>max</sub>の前後2nmの範  
囲(D<sub>max</sub>±2nm)に全細孔容積の50%以上が含まれるシリカゲルを得るこ  
とができる。また、同様にBET(N<sub>2</sub>)で測定した比表面積500～900m<sup>2</sup>  
/g、平均細孔径が、2.0～7.0nm、細孔容積0.5～1.5ml/g、  
細孔径分布のピーク径(D<sub>max</sub>)におけるB J H法により計算された微分細孔容  
積 $\Delta V / \Delta [\log d]$ (以下D<sub>v</sub>(log d)と表記)が1.0～5.0  
ml/gのシリカゲルを得ることができる。

\*1: E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.H. Haklenda, J.Amer.Chem.Soc.,  
Vol.73, 373 (1951)

\*2: 細孔直径d (nm) に対し、微分窒素ガス吸着量( $\Delta V / \Delta [\log d]$  :  
Vは窒素ガス吸着容積)をプロットしたもの。

【0009】

【実施例】

以下、本発明を参考例及び実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はそ  
の要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

参考例<ゲル硬度の測定>

5 Lセパラブルフラスコ中でシリコンアルコキシドと6モル倍の水を反応させ、加水分解、縮合反応が進行して反応液の温度が反応により生成するアルコールの沸点に達した後に、反応液をフラスコより抜き取り、抜き出した反応液を50 ccのガラス製スクリー管に一定量（液深で20 mm程度）移し、密栓して実質的に一定温度にコントロールされた水浴に保持し、熟成時間の経過と共に破壊強度をデジタルフォースゲージ（株式会社エイ・アンド・ディー社製、型式：AD-4935）にて測定する。該測定器にはプローブ（ステンレス製直径5 mmの丸棒）が装着されており、ゲル中にゆっくりと押し込まれることにより、容器中に保持されたシリカヒドロゲルを圧縮破壊する。シリカヒドロゲルが圧縮されて破壊される迄の間に示される最大の応力値を測定し、その時の破壊応力とする。測定結果を図1に示した。

図1は、多少のバラツキはあるものの、時間軸の対数を取ると、熟成時間の経過と共にほぼ直線的に破壊応力が増加していることを示している。シリコンアルコキシドを加水分解して得られたシリカヒドロゲルは、加熱、若しくは室温で放置するだけで熟成が進行することが知られているが、図1より、その熟成速度は、明確に温度に依存していることが示された。

破壊応力で3 MPa程度を目安として、それよりも柔らかい（熟成が進行していない）状態のシリカヒドロゲルであれば、本発明の方法を適用することにより、所望の物性値が得られる。

#### 【0010】

##### 実施例1

ガラス製の5 Lセパラブルフラスコ（ジャケット付き）に純水1000 gを仕込み、純水を80 rpmで攪拌しながら、テトラメトキシシラン1400 gを3分間かけて仕込んだ。この時の水／テトラメトキシシランのモル比は約6である。セパラブルフラスコのジャケットには50℃の温水を通水した。

攪拌を継続し、反応液温がメタノールの沸点に達するまで攪拌を継続した。セパラブルフラスコの上部には水冷コンデンサが取り付けられてあり、反応容器内は常に大気圧に保持された。

沸点に到達した時点で、攪拌を停止してセパラブルフラスコ内のゾル液を保持

し、約 0.5 Hr ジャケットに 50℃ の温水を通水したままゲル化させた。その後、速やかにゲルを取り出し目開き 600 ミクロンのナイロン製メッシュにてゲルの固まりを粉碎し、粉体状のウェットゲル（シリカヒドロゲル）を得た。引き続き、粉碎されたヒドロゲル 450 g と純水 450 g を 1 L のガラス製オートクレーブに仕込み、所定の液温・時間、水熱処理を実施した。

各処理条件に於いて得られたシリカゲル（乾燥後）の諸物性を表-1 に示した。

【0011】

【表 1】

表 - 1

No.	処理温度 (℃)	時間 (Hr)	D max (nm)	Dv(log d) (ml/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	Dmax±2nm*3 (%)
1	60	3	4.5	1.5	570	0.57	70
2	60	6	4.5	2.0	507	0.59	83
3	100	3	3.2	1.6	832	0.61	92
4	100	6	4.5	2.1	852	0.75	67
5	130	3	4.5	3.8	855	0.87	79
6	150	3	6.3	4.2	627	1.09	78

\*3: 直径がこの範囲に含まれる細孔の容積割合を示す。

【0012】

#### 実施例 2

実施例 1 と同様にシリカヒドロゲルを製造し、1 L のオートクレーブにて水熱処理を実施した。シリカゲル 450 g に対し、1 重量% のアンモニア水 450 g を加え、60℃ にて 3 Hr および 6 Hr、攪拌することなく、処理を行った。乾燥後のシリカゲルの諸物性を表-2 に示した。

【0013】

【表 2】

表 - 2

No.	処理温度 (℃)	時間 (Hr)	D <sub>max</sub> (nm)	D <sub>v</sub> (log d) (ml/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	D <sub>max</sub> ±2nm <sup>*3</sup> (%)
1	60	3	9.1	2.9	359	0.87	50
2	60	6	9.1	4.2	425	1.06	54

【0014】

## 比較例 1

実施例 1 と同様にシリカヒドロゲルを製造し、熱水処理を実施した。処理条件は 200℃ にて 3 Hr 保持した。得られたシリカゲルの物性は表 - 3 の通りであった。

【0015】

【表 3】

表 - 3

処理温度 (℃)	時間 (Hr)	D <sub>max</sub> (nm)	D <sub>v</sub> (log d) (ml/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	D <sub>max</sub> ±2nm <sup>*3</sup> (%)
200	3	25	1.8	328	1.23	6.5

【0016】

## 比較例 2

実施例 1 にて製造したシリカヒドロゲルを密封容器の中に保持し、冷暗所（10～15℃）で 2 週間放置（熟成）した。熟成後のゲルを実施例 1 と同様に水熱処理したところ、所望の物性は得られなかった。60℃ にて 3 時間水熱処理を施したシリカゲル（乾燥後）の物性を表 - 4 に示した。

【0017】

【表4】

表 - 4

処理温度 (℃)	時間 (Hr)	D Max (nm)	Dv(log d) (ml/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (ml/g)	Dmax±2nm <sup>3</sup> (%)
60	3	*4	*4	687	0.33	*4

\*4: ピークが発現しなかったため測定不能

【0018】

表-4 から明らかなように、2 週間冷暗所に保持し熟成したシリカヒドロゲルを水熱処理しても、その効果は発現されず、細孔分布にピークが現れなかったばかりでなく、細孔容積も実施例に比較して著しく小さな値となった。

【0019】

【発明の効果】

本発明方法によれば、シリコンアルコキシドを原料として、高純度且つ物性値を制御されたシリカゲルを簡単な工程で、且つ、アルカリ金属ケイ酸塩を原料とする場合に比し低コストで製造することが出来る。

本発明により得られるシリカゲルは、アルカリ金属などの不純物を含有するシリカゲルに比し、一般触媒担体、光触媒担体、HPLC担体、ヒートポンプ用蓄熱材、工業用乾燥・調湿剤、各種吸着剤、廃水・廃油処理剤、ろ過助剤、蒸留代替プロセス用分離材、ガス分離膜、メンブランリアクター等として使用した場合、性能劣化が少なく、より安定に長時間使用することが出来る。

また、当然のことながら、シリカゲルの一般的な用途である乾燥・調湿剤、消臭・脱臭・芳香（徐放）剤、ポリオレフィンフィルムのアンチブロッキング剤、塗料添加剤、固結防止剤、合成皮革・紙・プラスチック等のコート剤フィラー等として従来品と同様に使用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 参考例で測定された、ゲルの熟成時間と破壊応力の関係を示す図

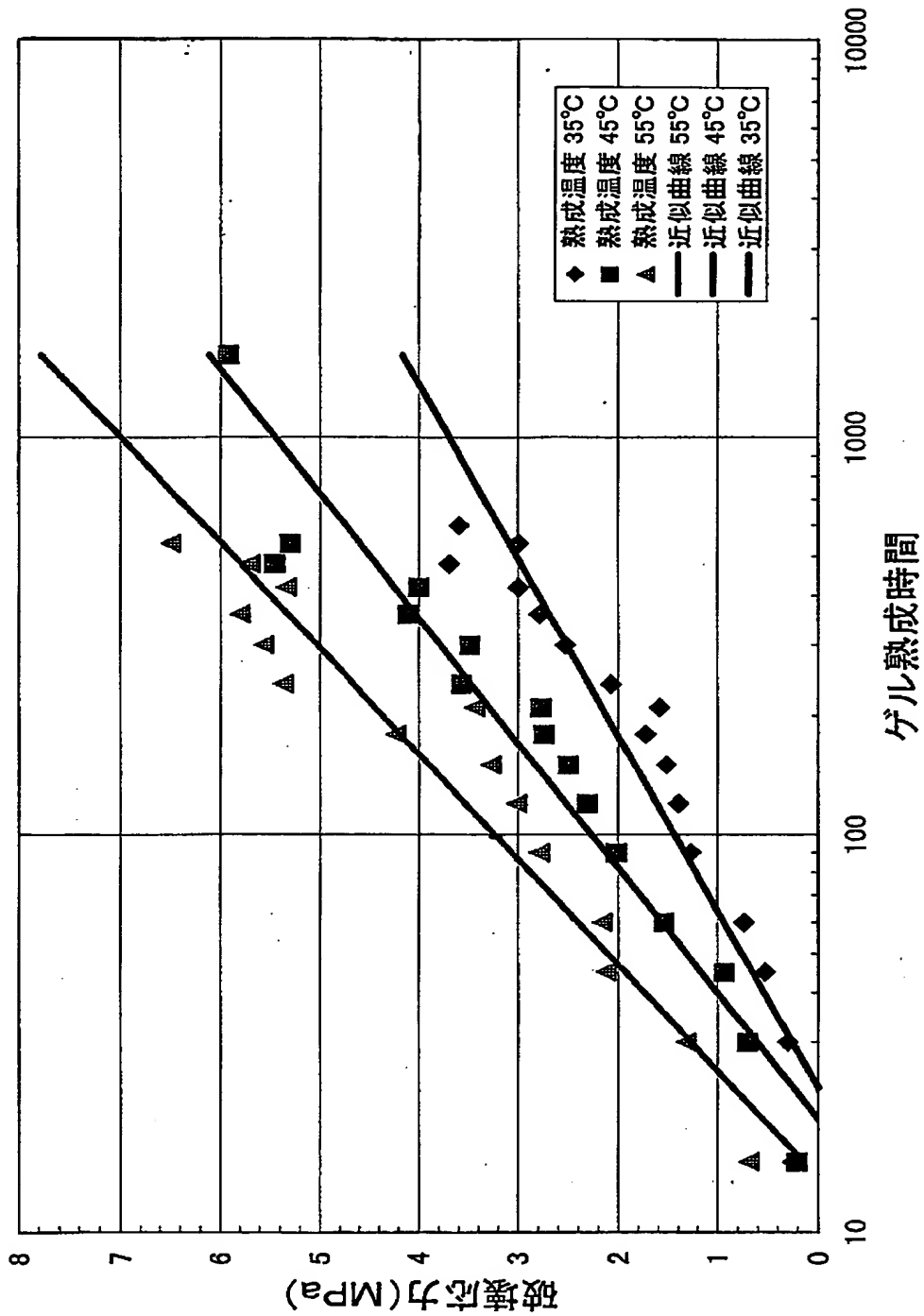
【図 2】 実施例 1 の No. 5、実施例 2 の No. 2、比較例 1、2 で得られたシリカゲルの細孔径分布を示す図

【書類名】

図面

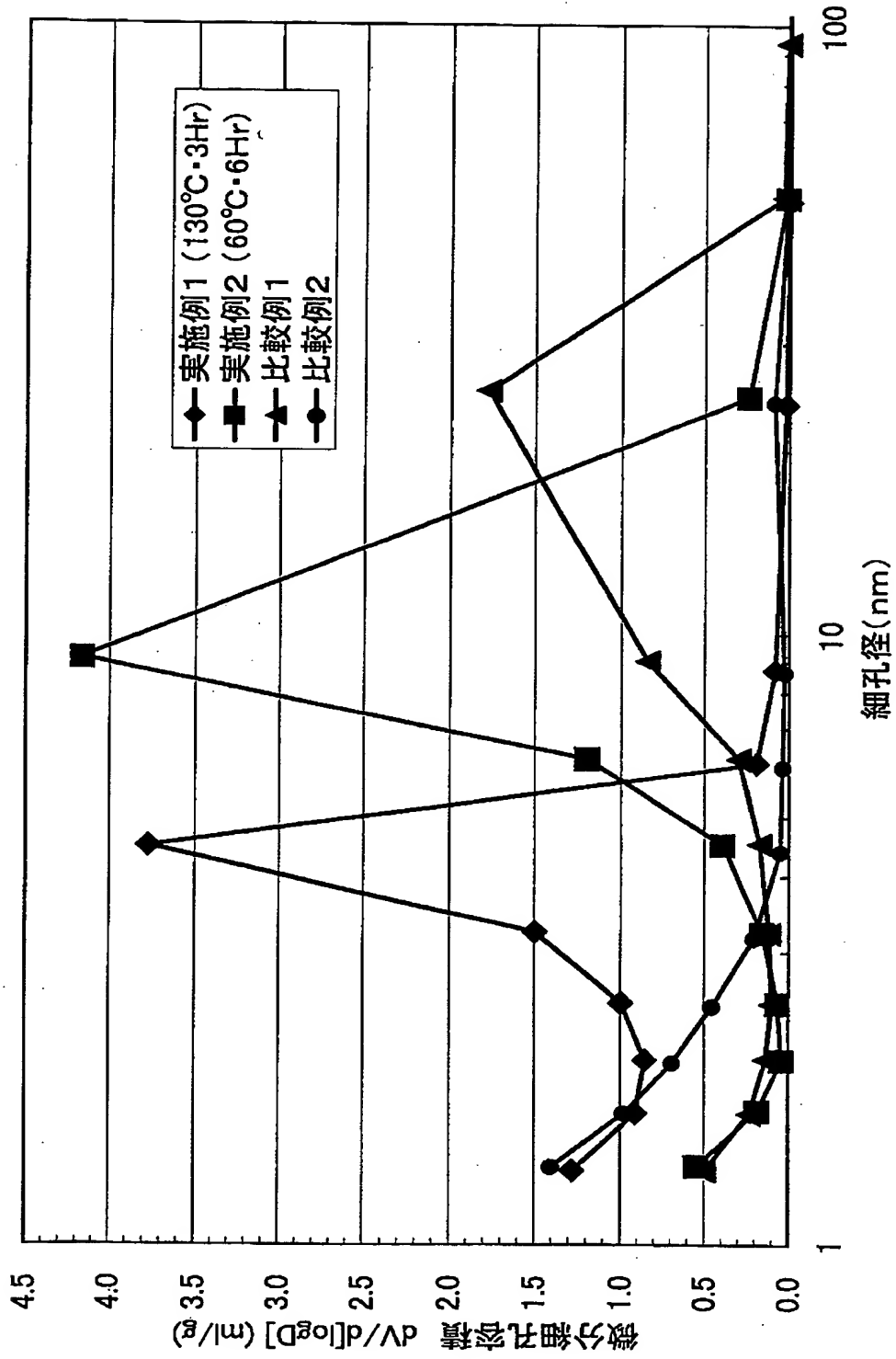
【図 1】

ゲルの熟成時間と破壊応力変化(6モル比)



【図 2】

細孔分布曲線





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ金属等の不純物を含有することなく、制御された細孔径と細孔容積を有し、細孔径分布の狭いシリカゲルの製造方法を提供する。

【解決手段】 シリコンアルコキシドを加水分解し、得られるヒドロゲルを実質的に熟成することなく水熱処理することを特徴とするシリカゲルの製造方法。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社